

551, 240

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/089322 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K 7/06**(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000715

(22) Date de dépôt international : 23 mars 2004 (23.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/03949 31 mars 2003 (31.03.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SNF S.A.
[FR/FR]; 41, rue Jean Huss, F-42000 Saint-Etienne (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LYOT,
Pierre [FR/FR]; 16, rue Pointe Cadet, F-42000 Saint-Etienne (FR). PHILIBERT, Eric [FR/FR]; La Roussière,
F-42350 La Talaudière (FR).(74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel
Richebourg, Le Clos du Golf, 69, rue Saint Simon, F-42000
Saint Etienne (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çuesEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: USE OF BEADS OF CATIONIC POLYMERS IN COSMETIC COMPOSITIONS AND COSMETIC COMPOSITIONS
THUS OBTAINED(54) Titre : UTILISATION DE POLYMERES CATIONIQUES EN BILLES DANS DES COMPOSITIONS COSMETIQUES ET
COMPOSITIONS COSMETIQUES AINSI OBTENUES.

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic, dermatological, pharmaceutical, veterinary, or detergent composition comprising at least one conditioning cationic copolymer of diallyl dimethyl ammonium chloride (also called DADMAC) and acrylamide, obtained by polymerisation in inverse suspension. The polymer has a ratio (effective ionic character / theoretical ionic character) greater than 50 % and a viscosity greater than 1000cP (mPa.s) at a concentration of 8 % at 25 °C and, in a surprising manner, has conditioning characteristics significantly better than those observed for the same product as available in other physical forms. The above is of use as a conditioning and film-forming agent for cationic copolymers made from DADMAC and acrylamide in the form of beads (also called pearls), produced by the technique of inverse suspension polymerisation.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à une composition cosmétique dermatologique, vétérinaire, ou détergente comprenant au moins un copolymère conditionnant cationique obtenu par polymérisation en suspension inverse : - de chlorure de diallyl diméthyl ammonium (aussi appelé DADMAC) et d'acrylamide. Le polymère présente - un ratio (ionicté effective / ionicté théorique) supérieur à 50% et une viscosité supérieure à 1000cP (mPa.s) à 8% de concentration à 25°Celsius- et, de manière surprenante, des caractéristiques conditionnantes très nettement supérieures à celles observées pour les mêmes produits commercialisés sous d'autres formes physiques. Utilisation comme agent conditionnant et filmogène de copolymères cationiques à base de DADMAC et d'acrylamide sous forme de billes (aussi appelées perles) obtenus par la technique de polymérisation en suspension inverse.

WO 2004/089322 A1

Utilisation de polymères cationiques en billes dans des compositions cosmétiques et compositions cosmétiques ainsi obtenues.

5 Secteur technique de l'invention :

La présente invention concerne le secteur technique des compositions cosmétiques, dermatologiques, pharmaceutiques, vétérinaire, et détergentes, comprenant au moins un polymère conditionnant cationique soluble dans l'eau.

10

L'effet conditionnant d'un polymère est caractérisé par l'homme de métier lorsque son utilisation dans des formulations vise et résulte à favoriser le démêlage et/ou apporter douceur et brillance et/ou augmenter l'effet antistatique.

15 Art antérieur :

Les polymères cationiques sont connus et utilisés depuis de nombreuses années dans les produits capillaires pour leurs effets conditionnant, filmogène et gainant. L'un des polymères cationiques les plus anciens sur le marché est le Polyquaternium 7, un copolymère acrylamide/DADMAC en solution aqueuse. Cet ingrédient est reconnu pour son efficacité et son aspect économique (bon rapport coût/performance). Le Polyquaternium 7 a maintenant toutes les caractéristiques d'un produit de commodité (volume important – prix bas – pléthore de fournisseurs).

20

Sous sa forme standard de référence, le Polyquaternium 7 est commercialisé en solution peu concentrée en matière active (8-10%). Des formes plus concentrées sont également proposées sur le marché, liquides plus concentrés à environ 40 % (par exemple le brevet WO 02/40622), poudres, sans, toutefois, avoir un succès suffisant pour remplacer la forme standard (qui représente une part de marché supérieure à 80 voire 90%), leurs performances (efficacité, concentration d'utilisation, prix de revient,...) ne donnant pas entière satisfaction aux formulateurs.

25

30

De même, les procédés de synthèse sous forme de billes de polymères par polymérisation en suspension inverse à partir de monomères hydrosolubles éthyléniquement insaturés sont connus depuis la fin des années 50. Les techniques utilisées et les espèces stabilisantes nécessaires ont été décrites au travers de nombreux brevets. On citera pour exemple les brevets DE 1110869 de 1959, US 2,982,749 de 1961, FR 2383200 de 1977, US 4,164,613 de 1977, ou encore FR 2360612 de 1977.

Plus particulièrement, la production sous forme solide de polymères et copolymères à base de sels de diallyl dialkyl ammonium, tel que le DADMAC, est suggérée ou présentée par les brevets US 4158726, EP 233014, EP 495312, DE 3709921 et US 4833198.

Ce procédé de polymérisation est toutefois très coûteux comparé au procédé standard utilisé. Il nécessite, en particulier, 4 étapes industrielles (polymérisation, distillation, séparation liquide/solide, séchage) au lieu d'une seule nécessaire à l'obtention d'un polymère liquide. Il peut également engendrer des pertes produits très importantes, lors notamment de prise en masse ou de formation d'agrégats de gels de polymères.

La logique commerciale veut que, avant tout développement d'un nouveau produit, soient pris en compte en premier lieu l'intérêt fonctionnel et les enjeux économiques s'y rapportant. Proposer une commodité telle que le Polyquaternium 7 sous la forme d'une bille, présentant au mieux une efficacité similaire aux produits existants et engendrant de surcroît un prix plus élevé, n'était donc en aucun cas envisageable.

De plus, rien ne pouvait laisser penser qu'un procédé de polymérisation en suspension permettrait au Polyquaternium 7 de conserver et surtout d'améliorer ses caractéristiques finales obtenues par polymérisation liquide (comme cela est expliqué dans le brevet WO 02/40622).

C'est donc fort logiquement qu'à ce jour, personne n'avait cherché à développer un Polyquaternium 7 sous forme de billes, ne pouvant absolument pas en prévoir l'efficacité et encore moins la compétitivité et la longévité de l'offre.

Problème technique posé :

L'un des mérites de l'invention est d'avoir cherché une solution dans cette voie malgré les perspectives d'échec et d'avoir recherché notamment des applications au Polyquaternium 7 sous forme de billes, sans inconvénients, et
5 d'une manière applicable à l'échelle industrielle.

Dans le brevet WO 02 / 40622, on obtient par exemple des produits concentrés liquides à 30 % - 40 % environ, mais au prix d'une diminution du poids moléculaire, sans laquelle le produit n'est plus pompable.

10 Résumé de l'invention :

Selon l'invention, il a été trouvé de manière surprenante que la polymérisation d'un Polyquaternium 7 en billes donnait au polymère un niveau de performances significativement supérieur par rapport à la forme liquide, justifiant ainsi ses intérêts, technique et commercial.

15

L'invention concerne l'utilisation de copolymères en billes à base d'acrylamide et de DADMAC (chlorure de diallyl dimethyl ammonium) comme agent conditionnant dans des compositions cosmétiques, dermatologiques, pharmaceutiques ou vétérinaires, ou détergentes, ainsi que
20 les compositions cosmétiques, dermatologiques, pharmaceutiques, ou vétérinaires, ou détergentes, contenant au moins l'un de ces polymères comme conditionnant(s).

L'invention vise plus particulièrement le domaine cosmétique où le polymère
25 considéré en billes donne des résultats remarquables.

Les compositions de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent comme agents conditionnants au moins un polymère de la famille des Polyquaternium 7 (copolymères d'acrylamide et de DADMAC)
30 caractérisé en ce qu'il est obtenu par polymérisation en suspension inverse :

- 5 à 95 % molaire de chlorure de diallyl dimethyl ammonium (DADMAC)
 - et de 5 à 95 % molaire d'acrylamide.
- 5 Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est obtenu par polymérisation en suspension inverse à partir de :
- 10 à 40 % molaire de chlorure de diallyl dimethyl ammonium (DADMAC)
 - et de 60 à 90 % molaire d'acrylamide
- 10 Lors de la polymérisation sous forme de suspension inverse (eau dans huile), la phase continue utilisée peut être une huile ou un solvant d'origine minérale, de synthèse et/ou d'origine végétale.

15 Le polymère ainsi obtenu présente un ratio (ionicté effective / ionicté théorique) supérieur à 50 %, de préférence supérieure à 65 % et une viscosité Brookfield ,mesurée sur solution de polymère à 8 % en poids, supérieure à 1000 cP (mPa.s) à 25°Celsius (module LVT).

20 La polymérisation est menée en présence d'un agent de transfert. On trouvera ci-dessous une liste non limitative des agents de transfert : alcool isopropylique, hypophosphite de sodium, mercaptoethanol...

25 L'initiateur de polymérisation pourra être, de façon conventionnelle, soit de type azoïque ou similaire (i.e. résultant d'une dégradation thermique), soit de type oxydo/réducteur. Il peut également consister en une combinaison de ces 2 types d'amorceurs.

30 L'homme de métier saura choisir la meilleure combinaison en fonction de ses connaissances propres et de la présente description, ainsi que des exemples qui vont suivre.

EXEMPLES

1/ LES POLYMERES

5

Le Polyquaternium 7 « standard » est un copolymère acrylamide/DADMAC obtenu par polymérisation en solution et commercialisé sous forme peu concentrée en matière active (8-10%).

- 10 Les polymères P ont été préparés selon la technique de polymérisation en suspension inverse telle que décrite dans le brevet US 4,158,726.

- Les conditions de polymérisation pour ces 4 essais (référencés P1, P2, P3 et P4) sont strictement identiques avec utilisation d'amorceur(s) connu(s)
15 comme le tertibutyl hydroxy peroxyde (TBHP) et/ou le V50
(le dihydrochlorure de 2,2'-azobis[N-(2-hydroxyethyl)-2-méthylpropionamidine] et/ou le persulfate d'ammonium (APS) en accord avec le brevet US 4,158,726.

- 20 La teneur en matière active dans la suspension peut être comprise entre 5 et 60 % cependant les essais ont été réalisés en utilisant une formulation à 30% de matière active.

La phase aqueuse :

- 25 Un chelatant (EDTA (éthylène diamine tétraacétique), Versenex 80) est ajouté à la phase aqueuse dont le pH est ensuite ajustée entre 5,5 et 6,5.

La phase hydrophobe :

- Le milieu de dispersion est un liquide hydrophobe insoluble dans la phase
30 aqueuse. Pour des raisons écologiques et toxicologiques, les essais utilisent un hydrocarbure aliphatique formant un azéotrope avec l'eau.

Le stabilisant de la dispersion :

On peut utiliser la plupart des stabilisants connus des suspensions inverses (par exemples ceux décrits par les brevets US 2,982,749, US 4,158,726, GB 1482515 et GB 1329062) sans que cela interfère de façon significative sur les résultats observés. Le stabilisant utilisé peut être indifféremment pris dans la liste non exhaustive suivante :

- tensio actifs habituellement utilisés pour les émulsifications eau dans huile, ayant préférentiellement un HLB compris entre 3 et 8, comme par exemple l'éther de cellulose, l'hexadecylphthalate de sodium, le cetylstearylphthalate de sodium, le monooléate de sorbitan, le monostéarate de sorbitan
- composés inorganiques solides comme par exemple la silice, le kaolin ou la bentonite modifiée
- copolymères de monomères hydrophiles (vinyl pyridines, ester d' amino alkyl, amide d' amino alkyl, acide acrylique, acide méthacrylique, vinyl pyrrolidone...) et hydrophobes (esters d'acides acryliques ou méthacryliques...)
- copolymères dont des portions polaires et/ou apolaires ont pu être incluses par greffage.

Avant polymérisation, le stabilisant (ou le mélange de stabilisants) est ajouté à la phase hydrophobe. Cette phase est ensuite dégazée 30 minutes à l'azote sous agitation (200 tpm). La phase aqueuse est ensuite dispersée puis polymérisée.

En fin de polymérisation, les billes sont séparées de la phase hydrophobe par filtration sur tamis avec ou sans étape préalable de déshydratation. Les billes sont ensuite nettoyées de leurs restes de phase hydrophobe par une étape ultime de séchage.

Les billes ainsi obtenues sont de forme sphérique de diamètre compris entre 50 μm et 1000 μm avec une distribution classiquement centrée sur 350 μm .

- Une optimisation des conditions de polymérisation sera accessible à l'homme de métier selon ses connaissances personnelles, ou à l'aide d'essais simples de routine. Il lui sera ainsi possible de jouer sur les doses d'amorceur(s) et/ou d'agent(s) de transfert et sur l'ajout éventuel d'additifs.

2/ L'ETUDE

- 10 Cette étude a pour objectif de mettre en évidence l'effet démêlant de chaque produit testé

Critères d'évaluation

- 15 - Effet démêlant mesurée à l'aide d'un dynamomètre (INSTRON®),

Principe(s) et appareil(s) de mesure

- 20 Le dynamomètre (INSTRON 1026) permet de mesurer des forces appliquées à des matériaux divers comme, dans ce cas, la force de résistance au coiffage sur mèches de cheveux.

La mèche de cheveux est fixée de façon verticale, entre les deux mâchoires du capteur de force situé sur la traverse et passe à travers le peigne, fixé lui même sur le mors inférieur.

- 25 La traverse s'éloigne ensuite du mors immobile à une vitesse constante de 4cm/min.

Déroulement de l'essai

Six séries de 10 mèches d'environ 10 grammes sont réalisées :

- 5 - mèches lavées à l'eau distillée,
 - mèches lavées avec chaque produit à tester puis rincées à l'eau distillée
 soient 5 séries de mèches.

- 10 Les mèches traitées sont trempées dans le produit en solution à une concentration de 0,3% de matière active pendant 3 minutes puis rincées pendant environ 20 secondes dans de l'eau distillée.

La mesure de la résistance à la traction est réalisée sur mèche humide.

- 15 Produit(s) testé(s)

Références	Nature (Liquide (L), ou Billes (B))	Ionicité théorique	ratio (ionicité effective /ionicité théorique)
Polyquaternium 7 standard (*)	L	30	< 50%
P1	B	30	70%
P2	B	30	69%
P3	B	25	73%
P4	B	15	76%

- 20 (*) Produits se présentant sous la forme d'un liquide (< 15% de matière active) et commercialisés entre autre sous les noms Flocare™ C107, Salcare™ SC10, Merquat™ 550, Merquat™ S, Conditioner P7™...

Aspect(s)

5 Polyquaternium standard : solution aqueuse incolore,
P1, P2, P3 et P4 - billes incolores.

Posologie

10 Chaque produit testé est dilué à 0,3% de matière active dans de l'eau distillée.

Lieu(x) et mode(s) d'application

Lieu d'application : mèche de cheveux.
15 Mode d'application : par immersion de la mèche dans la solution.

Suivi de l'essai

20 Les conditions ambiantes lors des dosages, ont été conformes aux dispositions du protocole :
- température : $22 \pm 2^\circ\text{C}$,
- humidité relative comprise entre 40 % et 60%.

25

30

3/ RESULTATS

- 5 Deux paramètres sont mesurés : la force de résistance au coiffage (**F** exprimée en Newton) et la distance sur laquelle cette force est appliquée (**l** exprimée en m).

Plus la force de résistance au coiffage est importante, plus les nœuds sont importants.

- 10 Plus la durée de cette résistance au coiffage est longue, plus les nœuds sont résistants.

Ces deux paramètres permettent de calculer le travail **W** exprimé en N.m selon la formule suivante :

$$W = F \times l$$

- 15 L'effet démêlant peut être calculé selon la formule suivante :

$$E\% = ((Wt - Wprt) / Wt) \times 100$$

Avec : **Wt** = travail des mèches témoins

Wprt = travail des mèches traitées

- 20 Le tableau ci-dessous présente les valeurs individuelles et les valeurs moyennes ($n=10$) du travail **W** (en N.m) calculé pour les différentes séries, ainsi que le minimum, maximum et SEM.

L'effet démêlant en % est également calculé.

n° mèche	Témoin	PQN 7 (+) standard	P1	P2	P4	P3
1	VA	1,08	0,00	0,00	0,00	0,00
2	2,61	1,14	0,00	0,33	0,00	0,00
3	7,55	0,80	0,00	0,00	0,00	0,42
4	2,42	1,39	0,00	0,00	0,00	0,00
5	5,16	0,33	0,00	0,00	0,00	0,48
6	3,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
7	3,17	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00
8	4,90	0,29	0,00	0,00	0,52	0,29
9	2,66	1,49	0,74	0,53	0,00	0,00
10	3,53	0,98	0,00	0,00	0,69	0,16
Moyenne	3,90	0,76	0,07	0,09	0,17	0,14
Médiane	3,2	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Minimum	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum	7,5	1,5	0,7	0,5	0,7	0,5
SEM	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
IC 95%	1,3	0,4	0,2	0,1	0,2	0,1
Effet démêlant en %		80,5	98,1	97,8	95,7	96,5

(+) Polyquaternium 7 standard

Conclusions

5

Dans les conditions de cette étude, nous pouvons classer les produits du moins au plus démêlant par rapport au Témoin eau distillée :

- Polyquaternium 7 standard (80,5% d'effet démêlant)

- P4 et P3, effet démêlant équivalent (respectivement 95.7% et 96.5%).

10 - P1 et P2, effet démêlant équivalent (98.1% et 97.8% d'effet démêlant).

On remarque qu'une polymérisation en suspension inverse apporte de façon surprenante un niveau de performance très significativement supérieur au Polyquaternium 7 standard.

15

4/ COMPOSITIONS FINALES - APPLICATIONS

20 De par leurs propriétés physiques, les polymères de l'invention sont des ingrédients intéressants pour toutes compositions requérant des propriétés conditionnantes et/ou filmogènes.

25 Les formes galéniques possibles pour les compositions cosmétiques, pharmaceutiques, dermatologiques ou vétérinaires sont très nombreuses: solution aqueuse, gel, forme anhydre prête à l'emploi, émulsion H/E ou E/H. Ils ne sont pas restrictifs quant au choix de l'emballage sélectionné (tube, spray, pot,). Ils sont incorporés dans des compositions pour des applications topiques et/ou capillaires.

30 Ci-dessous quelques exemples non exhaustifs de bases dans lesquelles les polymères de l'invention peuvent être envisagés.

Base gel douche : Ammonium lauryl sulfate 4%
 Cocamidopropyl betaine 1,5%
 Cocamide DEA 1,5%
 Polymère P3 0,3%
 Water QSP 100%

Base transparente pour un shampoing conditionneur :

Sodium Laureth Sulfate 10%
 Cocamidopropyl betaine 2%
 Cocamide DEA 1,5%
 Polymère P3 0,3%
 Sodium Chloride QS
 Water QSP 100%

Base pour une crème après-shampoing :

Olive (Olea europaea) Oil 1%
 Caprylic/Capric Triglyceride 2%
 Ethylhexyl Stearate 2%
 FLOCARE ET75 2%
 Polymère P2 0,3%
 Water QSP 100

La demanderesse a également pu constater que l'emploi des polymères de l'invention dans des compositions détergentes ou adoucissantes, concentrées ou non, à base d'agents tensio-actifs ou adoucissants, permet d'améliorer de façon sensible les propriétés intrinsèques de la composition finale, tout en augmentant sa stabilité.

En plus des différents avantages précédemment cités, les polymères de l'invention, qui sont stockés à sec, présentent une meilleure stabilité et conservation ainsi qu'un coût de transport réduit.

L'invention couvre également tous les modes de réalisation et toutes les applications qui seront directement accessibles à l'homme de métier à la lecture de la présente demande, de ses connaissances propres, et

5 éventuellement d'essais simples de routine.

REVENDICATIONS

1 Utilisation comme agent(s) conditionnant(s) de compositions cosmétiques, dermatologiques, pharmaceutiques, vétérinaires ou
5 détergentes d'au moins un polymère obtenu par polymérisation en suspension inverse de :

- 5 à 95 % molaire de chlorure de diallyl dimethyl ammonium (DADMAC) ,
et de
- 10 - 5 à 95 % molaire d'acrylamide.

2 Utilisation d'un polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère est obtenu par polymérisation en suspension inverse à partir de :

- 15 - 10 à 40 % molaire de chlorure de diallyl dimethyl ammonium (DADMAC), et de
- 60 à 90 % molaire d'acrylamide.

3 Utilisation d'un polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce
20 que les polymères sont obtenus sous forme de billes.

4 Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les polymères présentent un ratio (ionicté effective / ionicté théorique) supérieur à 50%, de préférence supérieure à
25 65%.

5 Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendication 1 à 4, caractérisée en ce que ledit polymère a une viscosité Brookfield, mesurée à l'aide d'un module LVT sur solution de polymère à 8 % en poids,
30 supérieure à 1000 cP (mPa.s) à 25°Celsius.

6 Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendication 1 à 5, caractérisée en ce que les polymères sont obtenus en présence d'un agent de transfert.

7 Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendication 1 à 6, caractérisée en ce que les polymères présentent un effet démêlant supérieur à 85 % et de préférence supérieur à 90%.

5

8 Compositions cosmétiques, dermatologiques, pharmaceutiques, à usage humain ou vétérinaire, ou détergentes, de grande stabilité, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme agent conditionnant ou filmogène au moins l'un des polymères décrits dans l'une quelconque des

10 revendications 1 à 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 39 08 803 A (BASF AG) 20 September 1990 (1990-09-20) the whole document	1-8
A	EP 0 495 312 A (DOW CHEMICAL CO) 22 July 1992 (1992-07-22) the whole document	1-8
A	FR 2 812 295 A (SNF) 1 February 2002 (2002-02-01) the whole document	1-8
A	US 4 879 361 A (REHMER GERD ET AL) 7 November 1989 (1989-11-07) the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2004

Date of mailing of the international search report

04/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Yon, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000715

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3908803	A	20-09-1990	DE 3908803 A1	20-09-1990
			WO 9011304 A1	04-10-1990
EP 0495312	A	22-07-1992	CA 2059500 A1	18-07-1992
			EP 0495312 A1	22-07-1992
			FI 920185 A	18-07-1992
			JP 4311710 A	04-11-1992
			US 5185411 A	09-02-1993
FR 2812295	A	01-02-2002	FR 2812295 A1	01-02-2002
			AU 7760501 A	13-02-2002
			EP 1311553 A1	21-05-2003
			WO 0210225 A1	07-02-2002
			US 2004030039 A1	12-02-2004
US 4879361	A	07-11-1989	DE 3709921 A1	06-10-1988
			CA 1296475 C	25-02-1992
			DE 3861301 D1	31-01-1991
			EP 0290753 A1	17-11-1988
			JP 63256605 A	24-10-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000715

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 39 08 803 A (BASF AG) 20 septembre 1990 (1990-09-20) le document en entier	1-8
A	EP 0 495 312 A (DOW CHEMICAL CO) 22 juillet 1992 (1992-07-22) le document en entier	1-8
A	FR 2 812 295 A (SNF) 1 février 2002 (2002-02-01) le document en entier	1-8
A	US 4 879 361 A (REHMER GERD ET AL) 7 novembre 1989 (1989-11-07) le document en entier	1-8

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/10/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Yon, J-M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000715

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 3908803	A	20-09-1990	DE 3908803 A1	20-09-1990
			WO 9011304 A1	04-10-1990
EP 0495312	A	22-07-1992	CA 2059500 A1	18-07-1992
			EP 0495312 A1	22-07-1992
			FI 920185 A	18-07-1992
			JP 4311710 A	04-11-1992
			US 5185411 A	09-02-1993
FR 2812295	A	01-02-2002	FR 2812295 A1	01-02-2002
			AU 7760501 A	13-02-2002
			EP 1311553 A1	21-05-2003
			WO 0210225 A1	07-02-2002
			US 2004030039 A1	12-02-2004
US 4879361	A	07-11-1989	DE 3709921 A1	06-10-1988
			CA 1296475 C	25-02-1992
			DE 3861301 D1	31-01-1991
			EP 0290753 A1	17-11-1988
			JP 63256605 A	24-10-1988